

63-95447, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., G03C 7*38; G03C 7*26

63-95447

L3: 6 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl or alkenyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, R.sub.3 is halogen atom, alkyl or alkenyl group, etc., (m) is an integer of 0.approx.3, A is a nonmetal atomic group necessary for forming

63-95447

L3: 6 of 14

a 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom, X is -O- or -S- atom. Thus, the lightfastness of the magenta dye image is improved.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-95447

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/38
7/26

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑭ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭61-241744

⑯ 出 願 昭61(1986)10月11日

⑰ 発 明 者	杉 田	修 一	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 本	真 澄	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	島 田	尚 子	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	金 子	豊	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	仲 川	敏	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫			

明 細 書

一般式 [I]

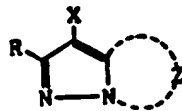
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化
銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカ
ブラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I]
で表わされる化合物の少なくとも1つを含有する
ことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

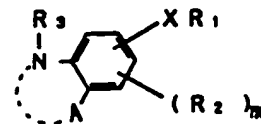
一般式 [M-I]



[式中、Z は含窒素複素環を形成するに必要な
非金属原子群を表わし、環 Z により形成される環
は置換基を有してもよい。

X は水素原子または発色開始剤の酸化体との
反応により生成しうる基を表わす。

また R は水素原子または置換基を表わす。]



[式中、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、
アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、
有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリ
ールスルホニル基を表わし、R₂ はベンゼン環に
置換可能な基を表わし、R₃ はハロゲン原子、ア
ルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキ
シ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリ
ールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホ
ンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボモ
イル基、ウレイド基、アルキルスルホニル基、ア
リールスルホニル基、スルファモイル基、複素環
基、ニトロ基、シアノ基、またはカルボキシ基
を表わす。m は 0 ~ 3 の整数を表わす。A は窒素
原子とともに 5 ないし 8 員環を形成するのに必要
な非金属原子群を表わす。X は -O-、-S- 又

$$\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -N- \end{array}$$

たは-N-を抜く。R₄はR₃と同義である。
 nが2以上のとき、R₂は同一であっても異な
 っているもよく、R₂同義で環を形成してもよい。
 nが1以上のときR₁は同義するR₂と環を形成
 してもよい。]

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【発明の背景】

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に晒されても、高温、高湿下に保存されても変色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未見色部が光や熱で黄変（以下、Y-ステインと称する）しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカプラーとしては例えばピラソロン、ピラソロベンズイミダゾール、ピラソロトリアゾールまたはインダソロン系カ

プラーを有している。

上記マゼンタカプラーの430nm付近の吸収を減少させるための別の手段として、英国特許 1,047,612号に記載されているピラソロベンズイミダゾール型、米国特許 3,770,447号に記載のインダソロン型、また同 3,725,067号、英国特許 1,252,418号、同 1,334,515号に記載の1H-ピラソロ〔5.1-c〕-1,2,4-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-171956号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,531に記載の1H-ピラソロ〔1.5-b〕-1,2,4-トリアゾール型カプラー、リサーチディスクローチャー No.24,626に記載の1H-ピラソロ〔1.5-c〕-1,2,3-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-162546号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,531に記載の1H-イミダゾ〔1.2-b〕-ピラソール型カプラー、特開昭 60-43659号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,230記載の1H-ピラソロ〔1.5-b〕ピラソール型カプラー、特開昭 60-33552号、リサーチ・ディスクローチャー

ラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未見色部の熱によるY-ステイン、色素画像部の光による強色がイエローカプラーやシアンカプラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、1,2-ピラソロ-5-オン類である。この1,2-ピラソロ-5-オン類のマゼンタカプラーから形成される色素は550nm付近の主吸収以外に、430nm付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1,059,994号等に記載されている1,2-ピラソロ-5-オン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタカプラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未見色部のY-ステインが大きいという欠

点を有している。No.24,220記載の1H-ピラソロ〔1.5-d〕テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが提案されている。これらの内、1H-ピラソロ〔5.1-c〕-1,2,4-トリアゾール型カプラー、1H-ピラソロ〔1.5-b〕-1,2,4-トリアゾール型カプラー、1H-ピラソロ〔1.5-c〕-1,2,3-トリアゾール型カプラー、1H-イミダゾ〔1.2-b〕ピラソール型カプラー、1H-ピラソロ〔1.5-d〕ピラソール型カプラーおよび1H-ピラソロ〔1.5-d〕テトラゾール型カプラーから形成される色素は、430nm付近の副吸収が前記の3位にアニリノ基を有する1,2-ピラソロ-5-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未見色部のY-ステインの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

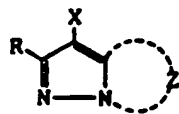
しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特

にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく向上するものである。

また、特開昭59-125732号には、1H-ピラゾロ[5,1-c]-1,2,4-トリアゾール型マゼンタカブラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1H-ピラゾロ[5,1-c]-1,2,4-トリアゾール型マゼンタカブラーから得られるマゼンタ色素顔料の光に対する感率性を改良する技術が提案されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72246号には、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーより得られるマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

一般式〔M-I〕

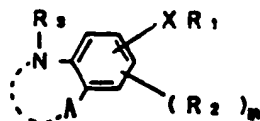


式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または有色顔料主環の置換体との反応により縮合しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

一般式〔I〕



式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔料の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する褪色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

〔発明の目的〕

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の副吸収がなく、マゼンタ色素顔料の光に対する感率性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、湿熱に対して未見色部のγ-ステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

以下余白

置換可能な基を表わし、R₃はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、複素環基、ニトロ基、シアノ基、またはカルボキシル基を表わす。sは0~3の整数を表わす。Aは窒素原子とともに5ないし9員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Xは-O-、-S-ま

R₄

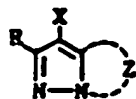
または-N-を表わす。R₄はR₃と同値である。sが2以上のとき、R₂は同一であっても異なっているもよく、R₂同値で環を形成してもよい。sが1以上のときR₁は隣接するR₂と環を形成してもよい。

以下余白

【発明の具体的な構成】

本発明に係る前記一般式【M-1】

一般式【M-1】



で置換されるマゼンタカブラーに於いて、Zは含窒素置換基を形成するに必要な非金属原子群を置き、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は無色無臭無毒の酸化物との反応により縮環しうる基を置換す。

又Rは水素原子又は置換基を置換す。

Rの置換す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

で置換されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで置換されるアルケニル基としては、炭素数2-32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3-12、特に5-7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで置換されるシクロアルケニル基としては、炭素数3-12、特に5-7のものが好ましい。

Rで置換されるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

アールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで置換されるアルキル基としては、炭素数1-32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで置換されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで置換されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで置換されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで置換されるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5-7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5-7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5-7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等;

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルプロピルシロキシ基等;

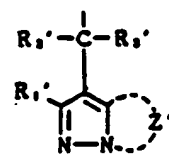
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等;

スピロ化合物残基としてはスピロ [3. 3] ヘプタン-1-イル等;

有機炭化水素化合物残基としてはビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-1-イル、トリシクロ [3. 3. 1. 1¹] デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの異なる特色現像主薬の酸化物との反応により生成しうる基としては、例えばハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、フッ素原子等) 及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

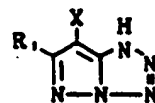
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキシザリルオキシ、アルコキシオキシザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホニルアミド、N原子で結合した含窒素ヘテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R₁' は前記 R と同様であり、Z' は前記 Z と同様であり、R₁' 及び R₂' は水素原子、アリール基、アルキル基又はヘテロ環基を表す。) 等の基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又 Z 又は Z' により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記 R について

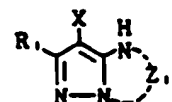
一般式 [M-III]



前記一般式 [M-III] ~ [M-IV] において R₁、-R₂ 及び X は前記 R 及び X と同様である。

又、一般式 [M-III] の中でも好ましいのは、下記一般式 [M-III] で表わされるものである。

一般式 [M-III]

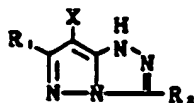


式中 R₁、X 及び Z₁ は一般式 [M-III] における R、X 及び Z と同様である。

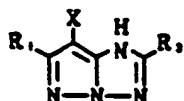
前記一般式 [M-III] ~ [M-IV] で表わされるマゼンタカプラーの中で特に好ましいものは一般式 [M-III] で表わされるマゼンタカプラーである。

前記複素環上の置換基 R 及び R₁ として最も好ましいのは、下記一般式 [M-III] により表わされるものである。

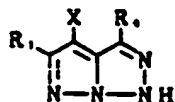
一般式 [M-III]



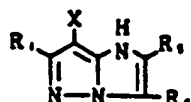
一般式 [M-III]



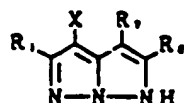
一般式 [M-III]



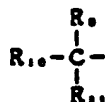
一般式 [M-III]



一般式 [M-III]



- 雙式 [M-Ⅱ]



式中 R_1, R_2 及び R_3 はそれぞれ前記 R と同様である。

又、前記 R_1 , R_2 及び R_3 の中の 2 つ例えば R_1 と R_2 は結合して飽和又は不飽和の環 (例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環) を形成してもよく、更に該環に R_3 が結合して有機炭化水素化合物環系を形成してもよい。

一般式【Ⅲ-Ⅸ】の中でも好ましいのは、

(i) $R_1 - R_{11}$ の中の少なくとも2つがアルキル基の場合、(ii) $R_1 - R_{11}$ の中の1つ例えば R_{11} が水素原子であって、他の2つ R_1 と R_{10} が結合して塩素炭素原子と素にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に (i) の中でも好ましいのは、 $R_1 \sim R_{11}$ の中の 2 つがアルキル基であって、他の 1 つが水素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 $[M-1]$ における Z により形成を

れる項及び一般式 $[M-V]$ における Z 、により形成される項が有してもよい置換番、並びに一般式 $[M-II] \sim [M-IV]$ における $R_1 \sim R_4$ 、としては下記一般式 $[M-X]$ で表わされるものが好ましい。

一、檢式【M-X】



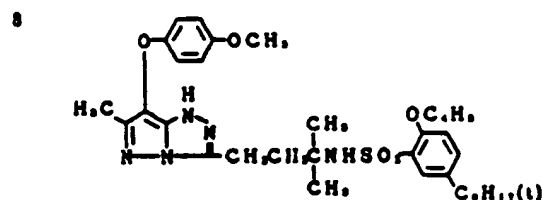
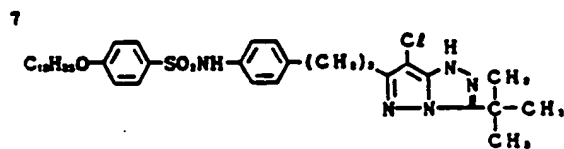
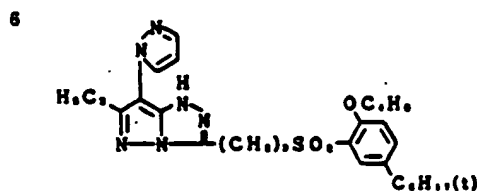
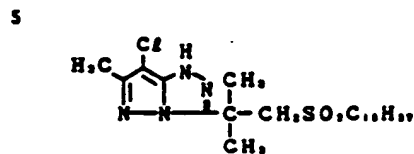
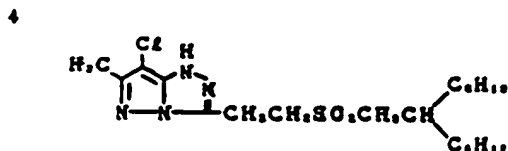
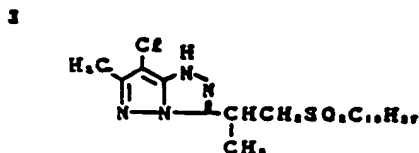
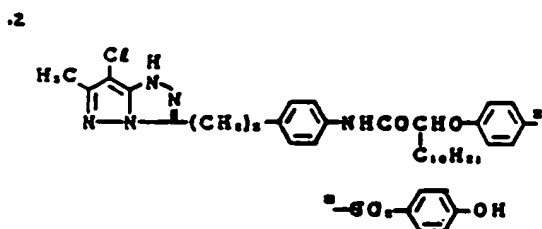
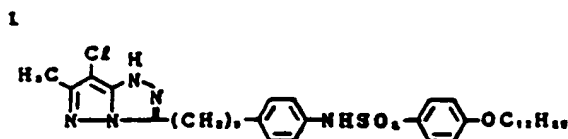
式中 R' はアルキレン基を、R² はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

R^1 で示されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3をないし6であり、置換、分岐を聞かない。

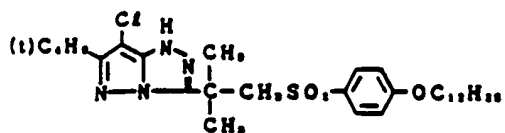
R^2 で示されるシクロアルキル基としては5-6員のものが多い。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

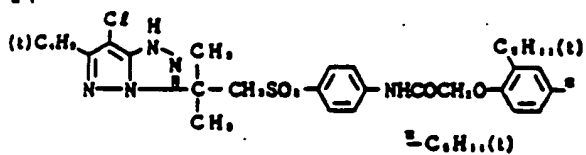
以下余白



26

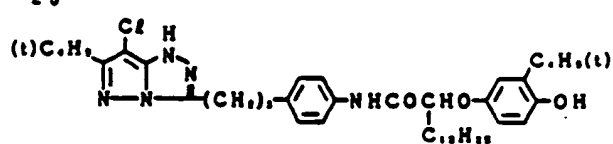


27

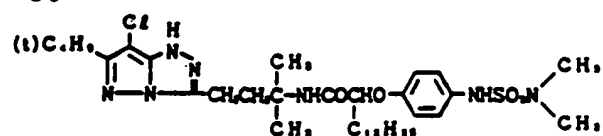


以テ示ス

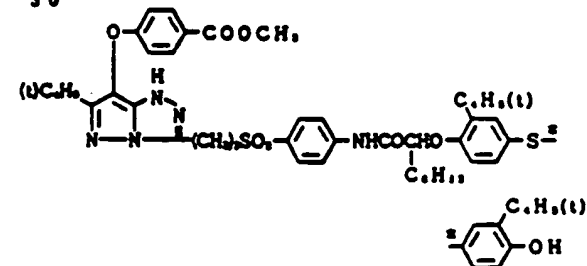
28



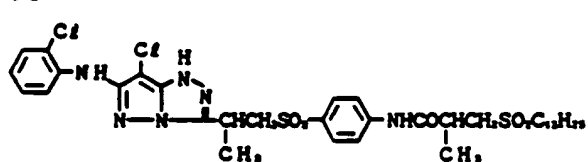
29



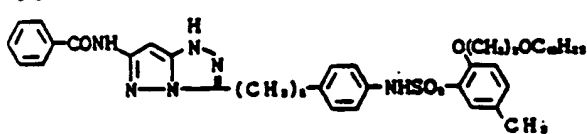
30



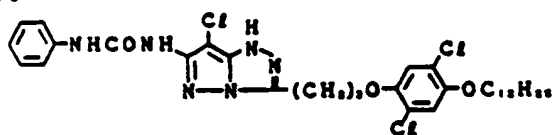
31



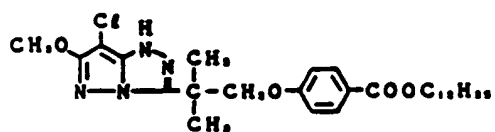
32



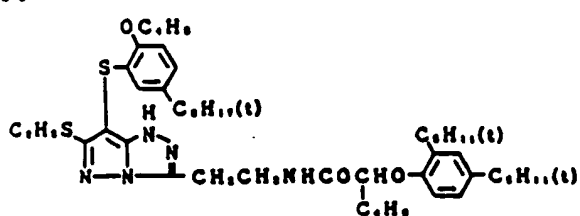
33



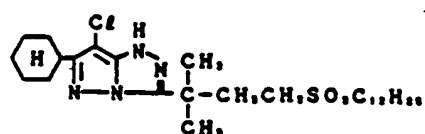
34



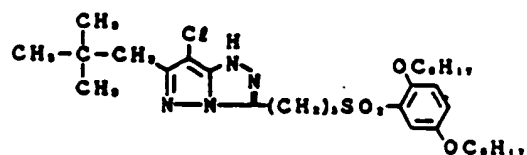
35



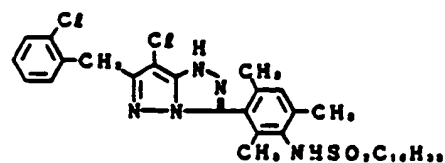
36



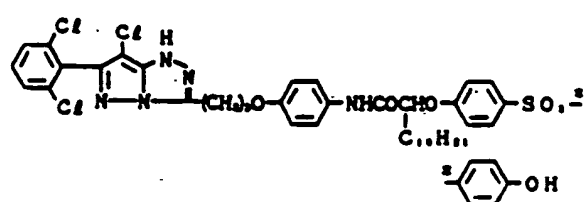
37



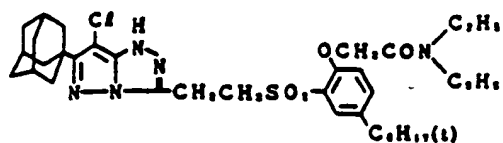
38



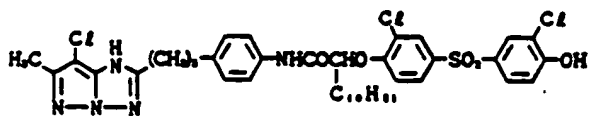
39



40



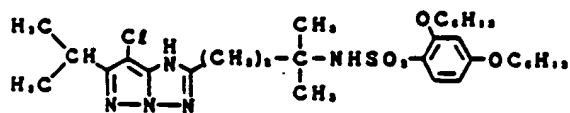
41



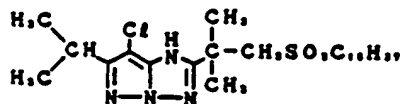
42



43



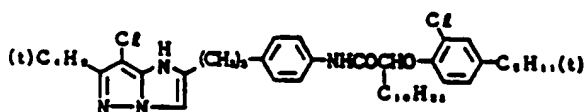
44



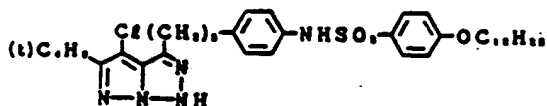
50



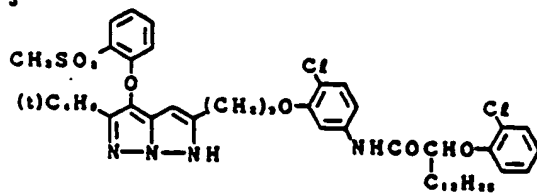
51



52



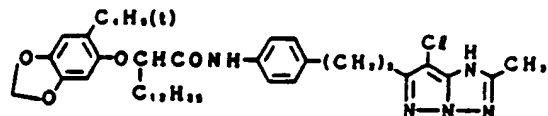
53



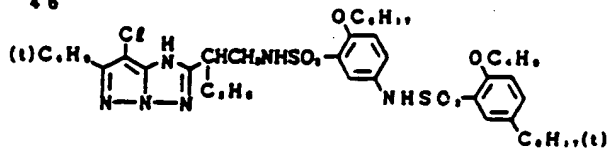
54



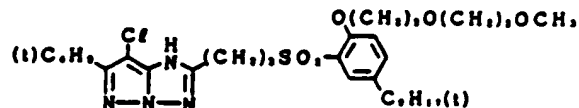
45



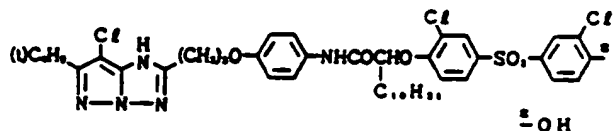
46



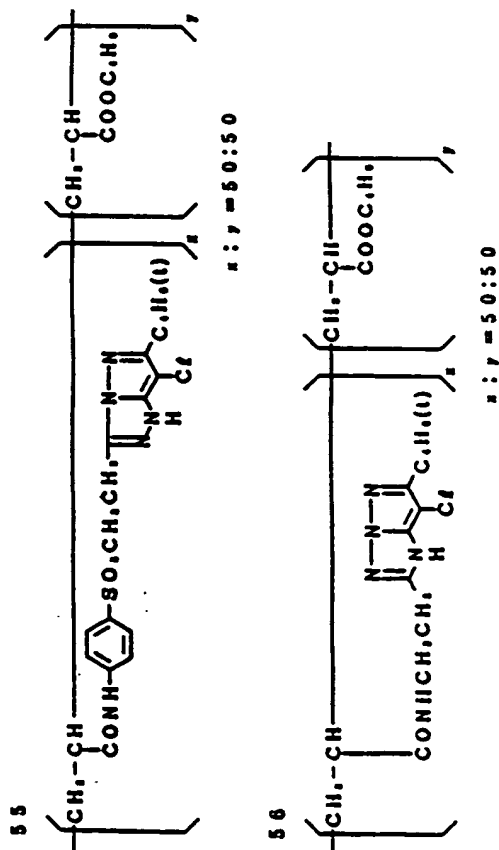
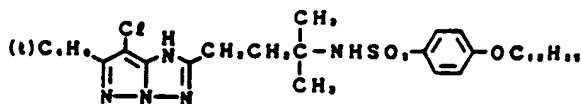
47



48



49



以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的具体例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの具体例としては特開昭 61-9791号明細書の第66頁～122頁に記載されている化合物の中でN0.1～4, 6, 8～17, 19～24, 26～43, 45～59, 61～104, 106～121, 123～162, 164～223で示されるマゼンタカブラーを挙げることができる。

以下、余白
~~不意~~
 65

前記一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイティ（Journal of the Chemical Society）、パーキン（Perkin）I（1977）、2047～2052、米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-162548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43659号、同60-172982号及び同60-190779号等を参照にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハログゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル～1モル、好ましくは 1×10^{-4} モル～ 8×10^{-4} モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、鋭意検討の結果、本発明の一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカブラーから得られるマゼンタ色素顔料の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式〔I〕で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤はマゼンタ色素顔料の光による退色の防止効果を有している。

一般式〔I〕で表わされる化合物について説明する。

一般式〔I〕において、 R_1 で表わされるアルキル基は炭素数1～24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、*n*-オクチル基、ペンチル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるシクロアルキル基は炭素数5～24のシクロアルキル基（例えばシクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるアルケニル基は炭素数3～24のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテジエニル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R_1 で表わされる複素環基としては例えばピリッル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R_1 で表わされる有酸素化水素基としては例えばビスシクロ〔2,2,1〕ヘプチル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるこれらの各基はさらに置換基

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外の R_1 で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R_1 として好ましいものはアルキル基である。

R_2 で表わされるベンゼン環に置換可能な基は代表的なものとして、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等）、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカル

バモイル基等）、ウレイド基（例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等）、スルファモイル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等）、アミノ基（置換アミノ基を含む）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、又はカルボキシ基等が挙げられるが、これらのうち R_2 として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。 R_2 で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

R_3 はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等）、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等）、ウレイド基（例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等）、アルキル

スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等）、複素環基（例えば、モルホリノ基等）、ニトロ基、シアノ基又はカルボキシ基を表わすが、これらのうち R_3 として好ましいものはアルキル基、アリール基である。 R_3 で表わされる各基はさらに置換基を有するものも含まれ、置換基の例としては前記した R_1 の置換基として挙げたものと同様なものを挙げることができる。

Aにより形成される5ないし8員環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては前記した R_1 の置換基として挙げたものと同様なものを挙げるができる。

R_4

Xは-O-、-S-又は-N-を表わすが、好ましくは-O-である。

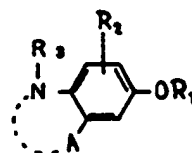
nは0~3の整数を表わすが、好ましくは0~2である。

mが2以上のとき、 R_2 は同一であっても異な

ってもよく、 R_2 同士で環を形成してもよい。またmが1以上のとき、 R_1 は隣接する R_2 と環を形成してもよい。

一般式〔I〕で表わされる化合物の中で好ましいものは、下記一般式〔Ia〕で表わされるものである。

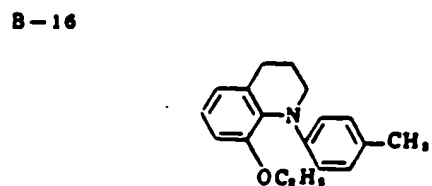
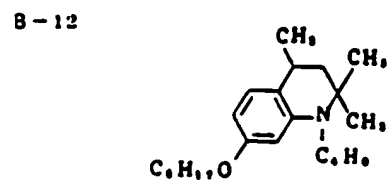
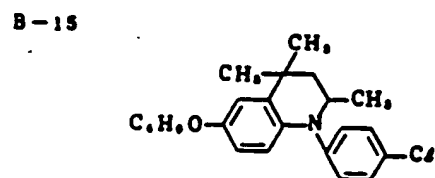
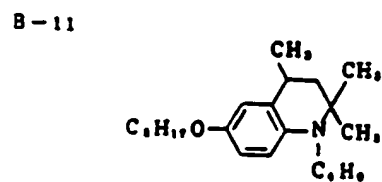
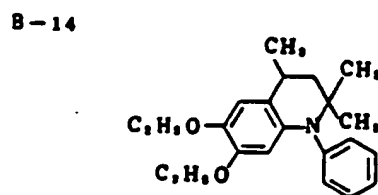
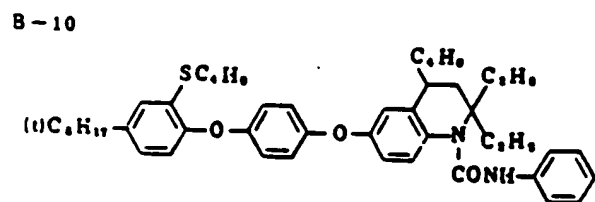
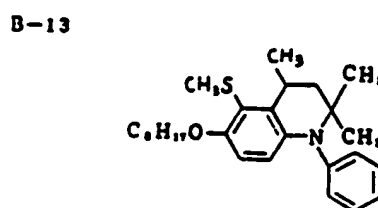
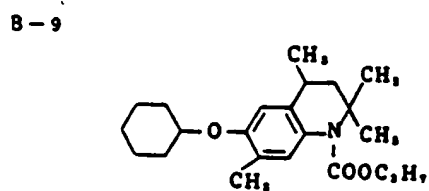
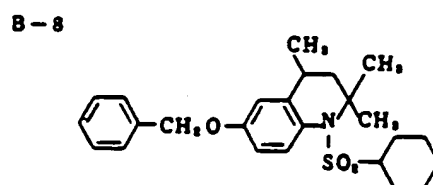
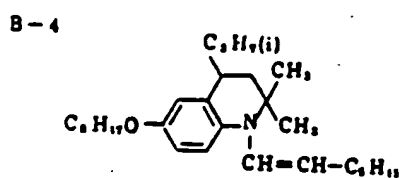
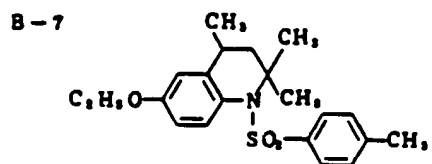
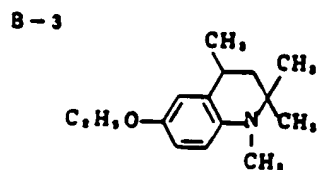
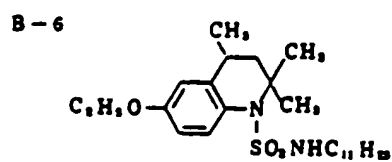
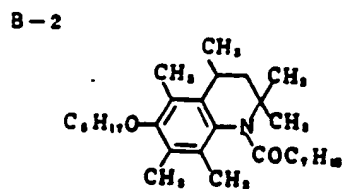
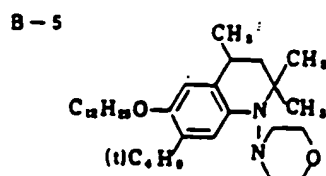
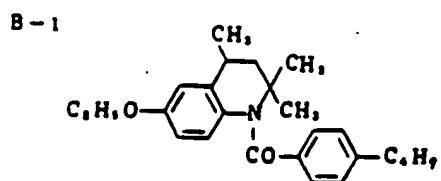
一般式〔Ia〕



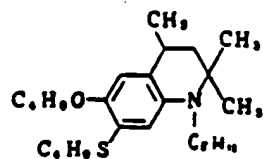
式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は前記一般式〔I〕の R_1 、 R_2 および R_3 と同様である。

以下に本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の代表例を以下に示すが、本発明は、これらによって限定されるものではない。

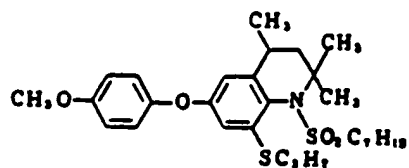
白
色
顔
料



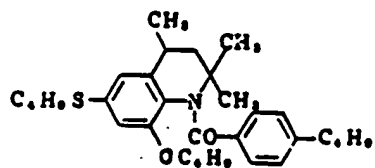
B-17



B-18



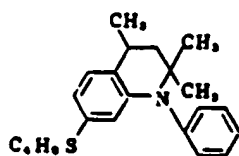
B-19



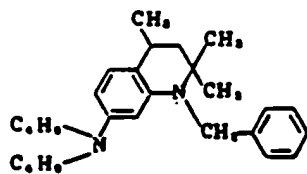
B-20



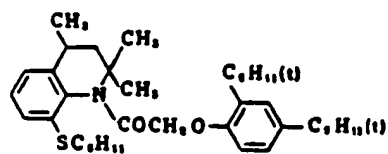
B-25



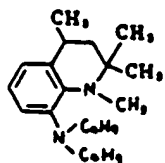
B-26



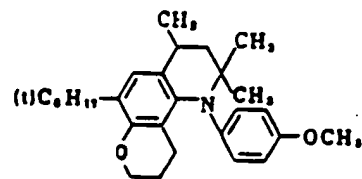
B-27



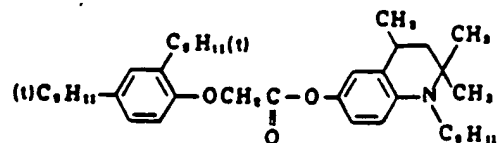
B-28



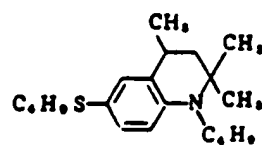
B-21



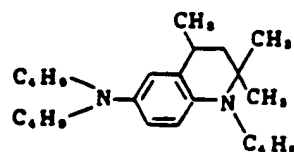
B-22



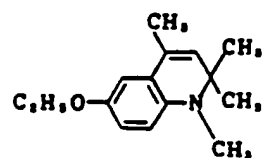
B-23



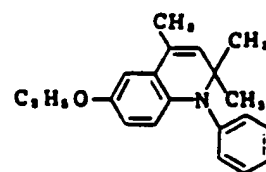
B-24



B-29



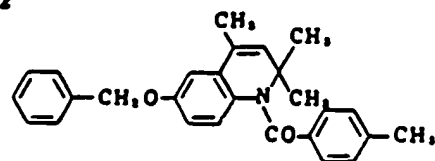
B-30



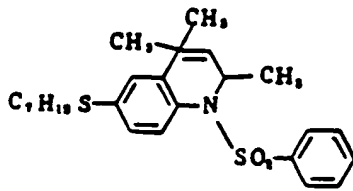
B-31



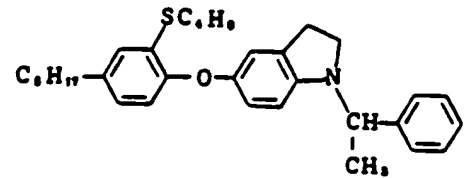
B-32



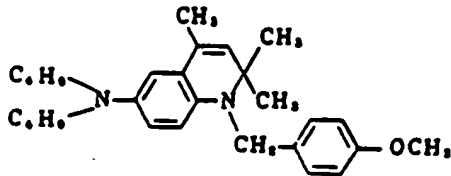
B-33



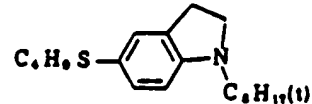
B-36



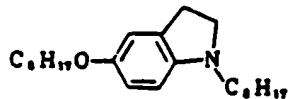
B-34



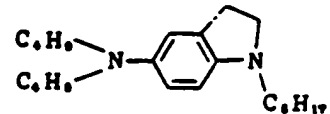
B-37



B-35



B-38



以下に本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の代表的な合成例を示す。

合成例1 (例示化合物B-29)

6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン70.4gをヨウ化メチル50.4gと混合して密栓をし60℃に加温し、1.5時間反応させる。内容物をよくつきくずし10%苛性ソーダ水溶液を加えた後、酢酸エチル抽出する。水洗して乾燥後蒸留により淡黄色の液体を得る。b.p. 139~141℃/2.0mmHg。NMR、IRおよびMassスペクトルより例示化合物(B-29)であることを確認した。

合成例2 (例示化合物B-7合成)

6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン44gをピリジン80ccに溶解し、氷冷下かきまぜながらトリエンスルホニルクロライド40gを滴下する。1時間室温でかきまぜた後90℃で3時間反応を行う。

反応液水を加えて結晶を得る。アルコール洗浄

後アルコールより再結晶し、b.p. 124~125.5℃の白色プリズム晶を得る。NMR、IRおよびMassスペクトルより目的物であることを確認した。

本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して5~300モル%が好ましく、より好ましくは10~200モル%である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤等の親水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油濁型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ添加することができる。例えば水中油濁型乳化分散法は、マゼンタカプラー等の親水性添加物を通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併

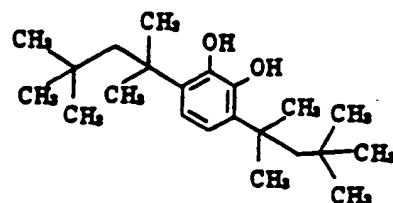
用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バイ
ンダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、
目的とする親水性コロイド中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化感光性材料においては、
本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の他に更に特
開昭 61-188344号明細書の第 106～120頁に記載
されているマゼンタ色素顔料安定化剤、即ち、同
明細書の一般式〔XⅡ〕で表わされるフェノール
系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用
することもできる。

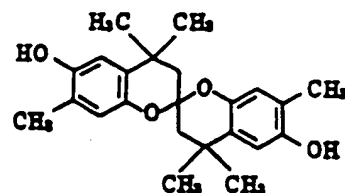
以下、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤に併
用して好ましいフェノール系化合物およびフェニ
ルエーテル系化合物の具体例を示す。

以下、
表 1

PH-1



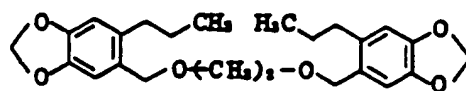
PH-2



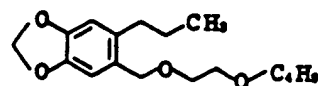
PH-3



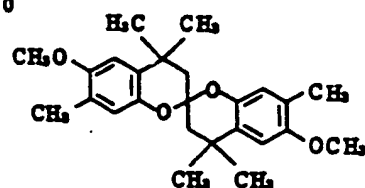
PH-4



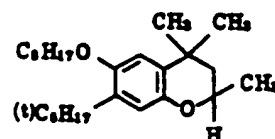
PH-9



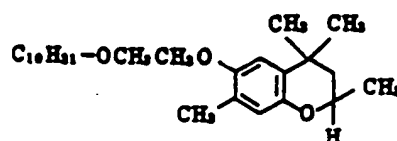
PH-10



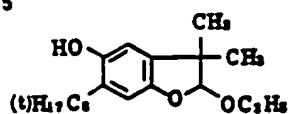
PH-11



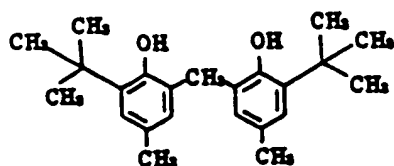
PH-12



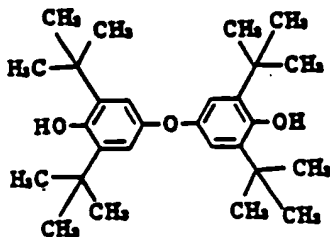
PH-5



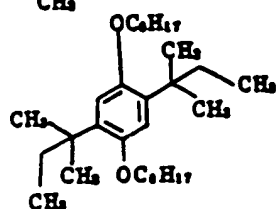
PH-6



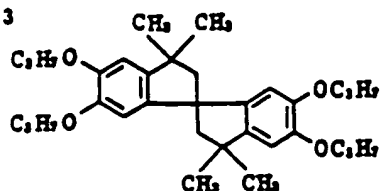
PH-7



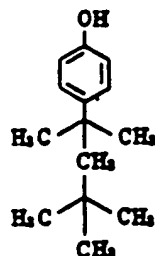
PH-8



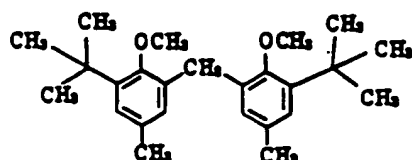
PH-13



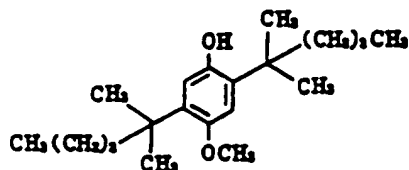
PH-14



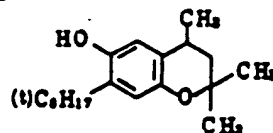
PH-15



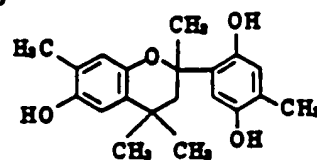
PH-16



PH-17



PH-18



以下空白

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用するものである。

適量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化感写感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接感写用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化感写感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化感写感光材料の場合には、減色染色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化感

乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の厚数及び層順で積層した構造を有しているが、該厚数及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英特許 1,425,020号、特公昭 51-10783号、特開昭 47-26133号、同 48-73147号、同 51-102636号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87650号、同 52-82424号、同 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434

.272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,787,411号、同 4,004,929号、西独特許出願 (OLS) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同 48-5055号、同 51-146828号、同52-69624号、同52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤（以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。）には、ハロゲン化銀として臭化銀、灰臭化銀、灰塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

〔発明の具体的実施例〕

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の様相がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン（15.0mg/100cm²）、下記に示すマゼンタカプラー（1）（6.0mg/100cm²）を2.5-ブーterf-オクチルヒドロキノ（0.8mg/100cm²）と共にワブチルフタレート（5.0mg/100cm²）に溶解し乳化分散した後、塩臭化銀乳剤（臭化銀80モル%、塗布量 3.8mg/100cm²）と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素画像安定化剤として、比較化合物-1をマゼンタカプラーと等モル添加した試料2を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤B-11をカプラーと等モル添加して試料3を得た。

上記試料1のマゼンタカプラーを本発明のマゼンタカプラー例示No. 9、20、46（塗布量

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、感染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マット剤、潤滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

〔発明の具体的効果〕

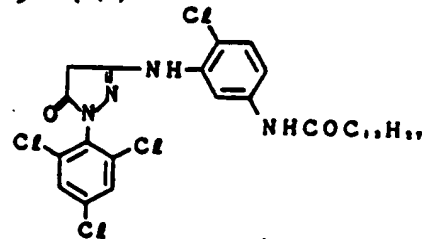
本発明のマゼンタカプラーとマゼンタ色素画像安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素画像の堅牢性を向上させ、具体的には、光に対する、褪色、光、熱、湿度に対する未現色部のY-ステインの発生が良好に防止されるものである。

以下余白

量 2.3mg/100cm²）に、それぞれ代えた以外は同様にして試料No. 4、7、10を得た。

上記試料4、7、10において、それぞれ前記マゼンタ色素画像安定化剤として比較化合物-1をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料5、8、11を得、さらに比較化合物-1に代えて、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤B-11をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料6、9、12を得た。

比較カプラー（1）



比較化合物-1



以下余白

上記で得た試料を常法に従って光学顕微鏡を通して露光後、次の工程で処理を行った。

【処理工程】	処理温度	処理時間
発色顕微鏡	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50～80℃	2分

各処理工程の成分は以下の通りである。

【発色顕微鏡液】

ベンツルアルコール	12g
グリセリン	10g
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
N-エチル-N-β-メタンスルホン アミドエチル-3-メチル-4- アミノアニリン硫酸塩	4.5g

水を加えて1ℓとし、NaOHによりpH10.2に調整。

【YS】

耐光、耐熱試験後のY-ステインの濃度から、耐光、耐熱試験前のY-ステインの濃度を差し引いた値。

第1表

試料番号	カプラー	色素顔料 安定化剤	耐光性		耐熱性	
			残存率	YS	残存率	YS
1(比較)	比較カプラー (1)	—	35%	0.60	88%	0.53
2(比較)	比較カプラー (1)	比較化合物 —1	37	0.59	89	0.56
3(比較)	比較カプラー (1)	B-11	43	0.53	93	0.51
4(比較)	9	—	22	0.08	100	0.07
5(比較)	9	比較化合物 —1	60	0.11	102	0.08
6(本発明)	9	B-11	74	0.05	101	0.06
7(比較)	20	—	30	0.08	102	0.06
8(比較)	20	比較化合物 —1	69	0.08	100	0.07
9(本発明)	20	B-11	77	0.05	99	0.06
10(比較)	48	—	15	0.08	100	0.09
11(比較)	48	比較化合物 —1	53	0.11	97	0.10
12(本発明)	48	B-11	67	0.08	100	0.08

【漂白定着液】

チオ硫酸アンモニウム	120g
メタ亜硫酸ナトリウム	15g
無水亜硫酸ナトリウム	3g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65g

水を加えて1ℓとし、pHを6.7～6.8に調整。

上記で処理された試料1～10を濃度計(小西六写真工業株式会社製KD-7R型)を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理試料をキセノンフェードメーターに14日間照射し、色素顔料の耐光性と未発色部のY-ステインを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高湿、高温の雰囲気下に14日間放置し、色素顔料の耐熱性と未発色部のY-ステインを調べた。得られた結果を第1表に示す。

但し、色素顔料の耐光性、耐熱性の各項目の評価は以下の通りである。

【残存率】

初濃度1.0に対する耐光、耐熱試験後の色素残存率パーセント。

第1表から明らかなように、本発明のカプラーを使用して作製された試料4、7、10は従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カプラーを使用して作成された試料1に比べ、耐光、耐熱試験でY-ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料5、8、11は、本発明のカプラーに比較化合物-1を併用して作製された試料であるが、これにより確かに光による色素顔料の褪色は改良されるが耐光試験でのY-ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカプラーと色素顔料安定化剤を用いて作製された試料6、9、12では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素顔料の褪色が小さく、また未発色部のY-ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カプラーと比較または本発明の色素顔料安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2、3)でも出来なかったことである。

実施例2

第3層：感湿性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー例示No.25を3.5mg/100cp、感湿性塩化銀乳剤（臭化銀80モル%含有）を適に換算して2.5mg/100cp、クアチルフタレート3.0mg/100cp、及びゼラチンを12.0mg/100cpとなる様に塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-（2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-（-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール）を2.5mg/100cp、クアチルフタレートを3.0mg/100cp、2,5-ク-（-オクチル）ヒドロキノンを0.5mg/100cp及びゼラチン12.0mg/100cpとなる様に塗設した。

第5層：派湿性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラーとして2-〔α-（2,4-ジ-（-ベンチルフェノキシ））ブタンアミド〕-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.2mg/100cp、派湿性塩化銀乳剤（臭化銀80モル%含有）を適に換算して3.0mg/100cp、トリクレフルフォスフェートを3.5mg/100cp及びゼラチ

ンを11.5mg/100cpとなる様に塗設した。

第6層：中間層

第4層と同じ。

第7層：保護層

ゼラチンを8.0mg/100cpとなる様に塗設した。

上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、重層試料30～38を作成し、実施例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験（キセノンフェードメータに20日間照射した）を行った。結果を併せて第3表に示した。

第3表

試料番号	色素画像安定化剤	添加量 モル%/カプラー	マゼンタ色素 画像耐光残存率
29 (比較)	-	-	21%
30 (本発明)	B-1	50	48
31 (本発明)	B-1	100	65
32 (本発明)	B-1	150	79
33 (本発明)	B-11	50	52
34 (本発明)	B-11	100	67
35 (本発明)	B-11	150	82
36 (本発明)	B-23	50	47
37 (本発明)	B-23	100	64
38 (本発明)	B-23	150	77

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像安定化に有効であり、その効果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の残色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカプラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画像安定化剤B-1をB-2、B-4、B-5、B-7、B-10、B-12、B-15、B-18、B-23、B-24、B-35にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の残色が極めて小さく全体のカラー写真感光材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定化剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫